

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **03069949 A**

(43) Date of publication of application: **26 . 03 . 91**

(51) Int. Cl.

**G03F 7/004**  
**G03F 7/06**

(21) Application number: **01205879**

(71) Applicant: **FUJI PHOTO FILM CO LTD**

(22) Date of filing: **09 . 08 . 89**

(72) Inventor: **KAKIMI FUJIO**

(54) **PHOTOSENSITIVE MICROCAPSULE AND  
PHOTOSENSITIVE MATERIAL**

(57) Abstract:

PURPOSE: To increase the denseness of the walls of capsules and transfer density by making the surfaces of pigment particles lipophilic.

CONSTITUTION: When photosensitive microcapsules are produced with ink obtd. by dispersing a pigment in a polymerizable compd. by kneading, capsule particles

aggregate during production and the dispersibility of the pigment particles in the polymerizable compd. is deteriorated. In order to improve the dispersibility of the pigment in the polymerizable compd., the surface of the pigment is made lipophilic with a surface treating agent such as a lipophilic resin or polymer, wax or a surfactant. The walls of the resulting capsules have high denseness and high transfer density is obtd.

COPYRIGHT: (C)1991,JPO&Japio

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-69949

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>

G 03 F 7/004  
7/06

識別記号

5 0 4  
5 0 1

庁内整理番号

7124-2H  
7124-2H

⑭ 公開 平成3年(1991)3月26日

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全27頁)

⑮ 発明の名称 感光性マイクロカプセル及び感光材料

⑯ 特 願 平1-205879

⑰ 出 願 平1(1989)8月9日

⑱ 発 明 者 垣 見 富 士 雄 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フィルム株式会社内

⑲ 出 願 人 富士写真フィルム株式 神奈川県南足柄市中沼210番地  
会社

#### 明 細 書

1. 発明の名称 感光性マイクロカプセル及び  
感光材料

#### 2. 特許請求の範囲

(1) 少なくとも重合性化合物及び顔料粒子を含む感光性マイクロカプセルに於て、該顔料粒子が親油性表面処理されていることを特徴とする感光性マイクロカプセル。

(2) 該顔料粒子が、親油性樹脂により表面処理されていることを特徴とする請求項(1)記載の感光性マイクロカプセル。

(3) 該顔料粒子が、油性界面活性剤により表面処理されていることを特徴とする請求項(1)記載の感光性マイクロカプセル。

(4) 支持体上に、少なくとも重合性化合物及び親油性表面処理された顔料粒子を含む感光性マイクロカプセルを含む感光層を有することを特徴とする感光材料。

#### 3. 発明の詳細な説明

##### 「産業上の利用分野」

本発明は、少なくとも重合性化合物及び顔料粒子を含む感光性マイクロカプセル及び、支持体上に少なくとも該感光性マイクロカプセルを含む感光層を有する感光材料に関する。

##### 「従来の技術」

支持体上に、重合性化合物、ロイコ色素および光重合開始剤を内包したマイクロカプセルを含む感光層を設けた感光材料を像撮露光し、露光に応じて重合性化合物を重合させた後、該感光材料をロイコ色素の顯色剤を含む受像材料と重ね合わせ、加圧し、受像材料上に像撮の発色画像を得る記録方法、あるいは感光材料が特公開64-7377号、同64-7378号、特開昭64-63955号各公報に開示されている。

また重合性化合物、ロイコ色素、感光性ハロゲン化銀および還元剤を内包したマイクロカプセルを含む感光層を設けた感光材料を像撮露光し、現像処理を行ない、露光に応じて重合性化合物を重

合させた後、該感光材料を、ロイコ色素の顔色剤を含む受像材料と重ね合わせ、加圧し、受像材料上に像様の発色画像を得る記録方法あるいは感光材料が、特開昭61-275742号、同61-278849号各公報に開示されている。この方法では露光された光量に応じて、感光性ハロゲン化銀に潜像が形成され、現像処理によって潜像の形成された部分の重合性化合物が重合する。逆に潜像の形成されなかった部分の重合性化合物を重合させる方法については特開昭62-70836号公報に開示されている。

いずれの技術も、重合性化合物およびロイコ色素を内包したマイクロカプセル中の重合性化合物を露光量に応じて重合させ、未重合の重合性化合物をロイコ色素とともに圧力により、感光材料から受像材料へ転写させ、像様の発色画像を得る事を記録の原理としており、簡単な処理で光の情報を記録できる優れた方法である。

「発明が解決しようとする課題」

従来のこの記録方法では、光重合開始剤あるい

は感光性ハロゲン化銀に十分な露光を与えるため、色画像形成物質として無色のロイコ色素を用いている。無色のロイコ色素は露光された光を吸収する事がなく、感光材料の感度低下を引き起こさないという点で優れているが、顔色剤との反応によって得られる発色色素の安定性に問題があった。即ちこの記録方法によって得られる受像材料上の画像は、保存中に光あるいは温度、湿度等の影響により褪色しやすいという欠点を持っていた。

このため色画像形成物質として堅牢性の高い顔料を用いる事が提案され、特開昭62-39845号公報には支持体上に、重合性化合物、顔料および光重合開始剤を内包したマイクロカプセルを含む感光層を有する感光材料を露光し、受像材料としての普通紙と重ね合わせて加熱し、普通紙上に顔料の転写画像を得る記録方法が開示されている。また特開昭62-187346号公報には支持体上に、重合性化合物、顔料、感光性ハロゲン化銀および還元剤を内包したマイクロカプセルを含む感光層を有する感光材料を露光し、現像処理

を行なった後、受像材料としての普通紙と重ね合わせて200kg/cm<sup>2</sup>の圧力で加圧し、普通紙上に顔料の転写画像を得る記録方法が開示されている。

以上述べたように顔料を含む重合性化合物をマイクロカプセル化し、感光性マイクロカプセルを製造する試みがなされてきたが、実際には、染料やロイコ色素のような溶解性の色材に比べ困難な問題が多かった。具体的には、重合性化合物の油滴中に顔料の固体粒子が存在すると、カプセル壁の形成が不十分で、緻密性の高い壁が得られないことや、カプセル粒子間の凝集に基づく受像紙上への転写像のあれ、濃度低下等が顕著であった。

「発明の要旨」

本発明は、色画像形成物質として、顔料を含む感光性マイクロカプセルに関するもので、カプセル壁が高い緻密性を有し、高い転写濃度を与える感光性マイクロカプセルを提供することを目的とする。

「課題を解決するための手段」

本発明は、少なくとも重合性化合物及び顔料粒

子を含むマイクロカプセルに於て、該顔料粒子が親油性表面処理されていることを特徴とする感光性マイクロカプセルである。

又、本発明は支持体上に、少なくとも上記の感光性マイクロカプセルを含む感光層を有することを特徴とする感光材料である。

「発明の効果」

本発明者の研究によると、顔料をそのまま重合性化合物中に混練・分散したインクを使って、感光性マイクロカプセルを作製すると、製造中にカプセル粒子間の凝集が生じ、塗布面状を悪くする。又、単一のカプセル粒子からなる分散液が得られた場合でも、カプセル液を塗布・乾燥し、受像紙上へ転写すると、転写濃度が低い。この理由として、重合性化合物中への顔料粒子の分散性（粒径、安定性）が悪い点が挙げられる。又、一応の分散性雖あっても充分でないと、カプセル製造中に水相へ、インクを乳化分散する工程で、顔料が水と接するために、顔料粒子の凝集を起こす。この凝集した、顔料粒子がO/W界面に存在

すると、その後の壁形成がうまくいかず高い緻密性の壁が得られない。又、界面に局在する顔料粒子が壁中にとり込まれるために、受像紙への加圧転写の際顔料の転写が起こり難く、低い濃度しか得られないと思われる。

本発明者は、顔料の重合性化合物中への分散安定性を改良する努力をつみ重ねた結果、顔料粒子表面を親油化処理することにより、この問題が解決されることを見つけた。

「発明の詳細な記述」

本発明は、顔料の表面を親油化処理することによって、重合性化合物中への顔料の分散性が改良されることに特徴がある。親油化のための表面処理剤としては、例えば、親油性樹脂、親油性ポリマー、ワックス、界面活性剤が代表的であり、その他に、エポキシ樹脂、ポリイソシアネート、アルデヒド樹脂初期縮合体、シランカップリング剤等の反応性物質で処理し、親油化してもよい。

表面処理剤又は、顔料の分散剤に関しては公知のものが使用可能であり、例えば「印刷インキ技

術」(シーエムシー出版1984)、「最新顔料応用技術」(シーエムシー出版、1986)「金属石けんの性質と応用」(幸書房)等に記載されているものが使用可能である。

具体的には顔料の親油化表面処理剤として、使える樹脂、ポリマーの例として以下のものが挙げられる。

#### (1) 天然樹脂

ロジン(ガムロジン、ウッドロジン、トール油ロジン等)

セラック、コーパル、ダンマル、デルソナイト、ゼイン

#### (2) 天然樹脂誘導体

硬化ロジン：石灰ロジン、亜鉛硬化ロジン、エステルガム(ロジン+グリセリン)、ロジン-マレイン酸樹脂及びそのエステル化物、ロジン-フマル酸樹脂及びそのエステル化物、二量化ロジン、重合ロジン

#### (3) 合成樹脂

フェノール樹脂、ロジン変性フェノール樹

#### (1) 天然ワックス

キャンデリラワックス、カルナウバワックス、ライスワックス、木ろう、ホホバ油、みつろう、ラノリン、蜂ろう、モンタンワックス、オゾケライト、セレシン、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、ベトロラタム

#### (2) 合成ワックス

フィッシャー・トロブシェワックス、ポリエチレンワックス、変性ワックス(モンタンワックス誘導体、パラフィンワックス誘導体、マイクロクリスタリンワックス誘導体)、水素化ワックス(硬化ひまし油、及びその誘導体、高級脂肪酸、高級脂肪酸アミド、高級脂肪酸エステル)

#### (3) 配合ワックス

次に、顔料に対する表面処理剤として油溶性の界面活性剤の代表例を挙げる。

#### (A) 陽イオン界面活性剤

オクタデシル・アミン酢酸塩、アルキルト

脂、キシレン樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、ケトン樹脂、クマロン-インデン樹脂、石油樹脂、テルペン樹脂、硬化ゴム、塩化ゴム、アルキド樹脂、ポリアミド樹脂、アクリル樹脂、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル・酢酸ビニル共重合体、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、塩素化ポリプロピレン、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、スチレン樹脂

#### (4) セルロース誘導体

ニトロセルロース(NC)、アセチルセルロース(AC)、セルロースアセチンプロピオネート(CAP)、セルロースアセチンブチレート(CAB)、エチルセルロース、エチルヒドロキシエチルセルロース(EHEC)

その他に表面処理剤として、ワックス類が使用できる。ワックスの代表例として次のものが挙げられる。

リメチル・アンモニウム・クロライド、ポリオキシエチレンオクタデシルアミンポリオキシエチレンアルキル(牛脂)アミン、高分子アミン

(B) 陰イオン界面活性剤

脂肪酸ソーダ石ケン、脂肪酸カリ石ケン、ステアリン酸石ケン、脂肪酸ソーダ石ケン、脂肪酸カリ石ケン、アルキルエーテルサルフェート(Na塩)、マッコウアルコール硫酸エステル(Na塩)、ラウリルアルコール硫酸エステル(Na塩)、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、n-ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキル(牛脂)メチル・タウリン酸ナトリウム、オレイル・メチル・タウリン酸ナトリウム、ジ・オクタール・スルホ・コハク酸ナトリウム、ジエチルヘキシルスルホコハク酸ナトリウム、高分子型陰イオン(ポリカルボン酸型)モノグリセリルラウリル硫酸エステル(Na塩)、ジラウリルリン酸エステル

エチレンソルビタンモノオレエート、オキシエチレン・オキシプロピレンブロックポリマー、グリセロールモノステアレート、ポリオキシエチレン・ジ・ステアレート

(D) 両性界面活性剤

ジ・メチル・アルキル(ヤシ)ベタイン、レシチン

(E) 金属セッケン類

ステアリン酸Ca(Mg, Na)、オレイン酸Ca(Mg, Na)等

以上挙げた表面処理剤の他に、次の公報記載のものも、本発明に使用できる。

トリレンジイソシアネートとアルコール類

(特公昭58-24463)

$R-O(CH_2CH_2O)_nSO_3NH(C_6H_4OH)_m$

(特公昭58-4067)

ノニオン活性剤と高分子カルボン酸

(特公昭59-1312)

バラ・ターシャリブチル安息香酸

(特公昭51-45281)

(Na塩)

(C) 非イオン界面活性剤

ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンステアシルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクタールフェノール・エーテル、ポリオキシエチレンオクタールフェノールエーテル、ポリオキシエチレンモノ・ラウレート、ポリオキシエチレンモノステアレート、ポリオキシエチレンモノオレエート、ポリエチレングリコール牛脂肪酸エステル、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノバルミレート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタンセスキオレエート、ソルビタントリオレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシ

ポリアクリル酸アミド

(特公昭57-11340)

ノニオン性親水性ポリマー

(特開昭53-26827)

水性重合体ラテックス

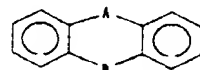
(特開昭53-64236)

カルボキシル基をもつポリマーラテックス

(特開昭54-46229)

アゾ色素誘導体

(特開昭56-61461)



及びその誘導体

(特開昭56-167761)

カップリング成分の重合体結合物

(特公昭58-8707)

酢酸ビニル重合体のケン化物

(特開昭58-117255)

アクリル酸アミノエステル重合物

(特開昭58-215461)

脂肪族炭性シリコン油

(特開昭59-15455)

メラニン、フタルイミド

(特開昭59-96175)

ベタオキシナフトエ酸の誘導体

(特開昭59-227951)

カルボン酸を含むジアゾ成分

(特開昭60-238368)

エチレンオキサイド誘導体

(特開昭60-262861)

カルボキシル基含有ポリエスナル

(特開昭61-25630)

フラン誘導体とポリオキシエチレン誘導体

(特開昭61-64323)

本発明は、以上の表面処理剤に限定されるものではなく、又、使用する重合性化合物、顔料の種類、性質によって選択することが好ましい。又、顔料はもちろんのこと表面処理剤をいくつか併用してもよい。

尚、使用する表面処理剤の量については、顔料、

重合性化合物の各々の種類、量に応じて、適宜選択する必要があるが、一般に、顔料固形分の1~100重量%が好ましく、5%~70%がさらに好ましい。

次に、顔料の表面処理方法に関しては、従来の公知の方法が使える。例えば

(1) 表面処理剤の溶液と顔料を混ぜ、ミリング方式で粉碎・混練を行なったあとそのまま、或いは、溶剤を除去して、重合性化合物に添加し、再び、攪拌乃至は、粉碎・混練する。

(2) 表面処理剤の溶液を重合性化合物と混合し、その中へ、顔料を添加して、ミリング方式で粉碎・混練し、徐々に、溶剤を蒸発・除去する。

(3) 表面処理剤の溶液と顔料を混ぜ、ミリング方式で粉碎・混練した後、溶剤を吸引除去し、得られた顔料を乾式で粉碎し、重合性化合物と混合、混練する。

これ以外に、顔料製造時に、同時に表面処理をほどこしてもよい。本発明は、上記の方法に限定されるものではない。

次に、本発明に用いられる顔料としては、市販のものその他、各種文献等に記載されている公知のものが利用できる。文献に関しては、カラーインデックス(C. I.)便覧、「最新顔料便覧」日本顔料技術協会編(1977年刊)、「最新顔料応用技術」CMC出版(1986年刊)、「印刷インキ技術」(CMC出版、1984年刊)等がある。

顔料の種類としては、色別にもと白色顔料、黒色顔料、黄色顔料、橙色顔料、褐色顔料、赤色顔料、紫色顔料、青色顔料、緑色顔料、螢光顔料、金属粉顔料その他、重合体結合色素が挙げられる。構造別では、不溶性アゾ顔料、アゾレーキ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料、フタロシアニン系顔料、アントラキノン系顔料、ペリレン及びペリノン系顔料、チオインジゴ系顔料、キナクリドン系顔料、ジオキサジン系顔料、イソインドリノン系顔料、キノフタロン系顔料、染付けレーキ顔料、アジン顔料、ニトロソ顔料、ニトロ顔料、天然顔料、螢光顔料、無機顔料等が使用できる。

顔料の具体例を色別に以下に示す。

#### 1. 体質顔料(無機顔料)

バライト粉	C.I.-77120
沈降性硫酸バリウム	C.I.-77120
炭酸バリウム	C.I.-77099
炭酸石灰粉	C.I.-77220
沈降性炭酸カルシウム	C.I.-77220
石膏	C.I.-77231
アスベスト	C.I.-77718
クレー	C.I.-77005
(カオリン、活性白土)	
シリカ粉	C.I.-77811
酸粉ケイ酸	
珪藻土	C.I.-77811
タルク	C.I.-77718
塩基性炭酸マグネシウム	C.I.-77713
アルミナホワイト	C.I.-77002
(水酸化アルミニウム)	
グロスホワイト	C.I.-77120
	C.I.-77002

サチン白

2. 白色顔料

亜鉛華 (酸化亜鉛)	C.I.-77947
鉛白 (塩基性炭酸鉛)	C.I.-77597
塩基性硫酸鉛	C.I.-77633
硫酸鉛	C.I.-77630
リトボン (ZnS+BaSO <sub>4</sub> )	C.I.-77116
硫化亜鉛	C.I.-77975
酸化チタン (チタン白)	C.I.-77891
酸化アンチモン	C.I.-77052

3. 黒色顔料

カーボンブラック	C.I.-77265
アセチレンブラック	C.I.-77266
ランプブラック (油煙)	C.I.-77266
ボーンブラック (骨灰)	C.I.-77267
黒鉛	C.I.-77265
鉄黒 (四三酸化鉄)	C.I.-77489
ミネラルブラック	
アニリンブラック	C.I.-50440
(ダイヤモンドブラック)	

シアニンブラック BX.

4. 黄色顔料

無機顔料	黄鉛 (クロム黄)	C.I.-77600
	亜鉛黄 (ジンクエロー)	C.I.-77955
	クロム酸バリウム	C.I.-77955
	カドミウムエロー (CdS)	C.I.-77199
	黄色酸化鉄	C.I.-77492
	黄土	C.I.-77492
	チタン黄 (チタンエロー)	
	鉛シアナミド	C.I.-77610
	鉛酸カルシウム	C.I.-77227
	ナフトールエロー S	C.I.-10316
ニトロ系		

アゾ系顔料	ハンザエロー 10 G (ファストエロー 10 G)	C.I.-11710
	ハンザエロー 5 G	C.I.-11660
	ハンザエロー 3 G	C.I.-11670
	ハンザエロー G (ファストエロー G)	C.I.-11680
	ハンザエロー GR	C.I.-11730
	ハンザエロー A	C.I.-11735
	ハンザエロー RN	C.I.-11740
	ハンザエロー R	C.I.-12710
	ビグメントエロー L	C.I.-12720

アゾ系顔料	ベンジジンエロー	C.I.-21090
	ベンジジンエロー G	C.I.-21095
	ベンジジンエロー GR	C.I.-21100
	パーマネントエロー NCG	C.I.-20040
	バルカンファストエロー 5 G	C.I.-21220
	バルカンファストエロー R	C.I.-21135
	タートラジンレーキ	C.I.-19130
	パーマネントエロー PGL	
	パーマネントエロー H10 G	
	パーマネントエロー HR	
	クロモフタールエロー	
	キノリンエローレーキ	C.I.-47005

レーキ型

建築染料	アンストラゲンエロー 6GL		リゾールファストオレンジ	
	C.I.-60520		C.I.-12125	
・	アンストラビリミジンエロー		パーマネントオレンジGTR	
	C.I.-68420		C.I.-12305	
イソインドリノン系	イソインドリノンエロー		ハンザエロー 3R	
	フラバンスロンエロー		C.I.-11725	
	ジスアゾエロー (AAA)		バルカンファストオレンジGG	
	C.I.-21090		C.I.-21165	
	ジスアゾエロー (AMX)		ベンジジンオレンジG	
	C.I.-21100		C.I.-21110	
	ジスアゾエロ (AAT)		ベルシアソオレンジ	
5. 橙色染料	ジスアゾエロー (AOA)		C.I.-15510	
	C.I.-21105		建築染料系	インダンスレンブリリアントオレンジGK
無機染料	赤口黄鉛	C.I.-77601		C.I.-59305
	クロムバーミリオン	C.I.-77605	・	インダンスレンブリリアントオレンジRK
アゾ系染料	スーダンI	C.I.-12055		C.I.-59105
	パーマネントオレンジ	C.I.-12075	・	インダンスレンブリリアントオレンジGR
6. 褐色染料		C.I.-71105		
	無機染料	酸化鉄	C.I.-77491	パーマネントレッド4R (トルイジンレッド, レーキレッド4R)
		アンバー	C.I.-77491	C.I.-12120
	アゾ系染料	パーマネントブラウンFG		バラレッド C.I.-12070
		バラブラウン	C.I.-12480	ファイヤーレッド
7. 赤色染料		C.I.-12071	アゾ系染料	C.I.-12085
	ベンガラ (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	C.I.-77491		バラクロルオルトニトロアニリンレッド C.I.-12090
	鉛丹 (Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )	C.I.-77578		リゾールファストスカーレットG
	銀朱 (HgS)	C.I.-77766		ブリリアントファストスカーレット C.I.-12315
	カドミウムレッド	C.I.-77202		ブリリアントカーミンB5
	カドミウムマーキュリレッド			パーマネントレッドP2R
	アンチモン朱			C.I.-12310
		C.I.-77060		パーマネントレッドP4R
				C.I.-12335
				パーマネントレッドPRL
				C.I.-12440



特開平3-69949(8)

アゾ系顔料

パーマネントレッドFRL L  
C.I.-12460

パーマネントレッドP4RH  
C.I.-12420

ファストスカーレットVD  
バルカンファストルビンB  
C.I.-12320

バルカンファストピンクC  
C.I.-12330

ライトファストレッドトナーB  
C.I.-12450

ライトファストレッドトナーR  
C.I.-12455

パーマネントカーミンFB  
C.I.-12490

ビラズロンレッド  
C.I.-21120

リゾールレッド(Ba)、(Ca)、  
(Na)、(Sr)、(Mn)、(Fe)  
C.I.-15630

アゾ系顔料

レーキレッドC  
C.I.-15585

レーキレッドD  
C.I.-15500

アンソシンB  
C.I.-18030

ブリリアントスカーレットC  
C.I.-15800

リゾールルビンGK  
C.I.-15825

パーマネントレッドP5R  
C.I.-15865

ブリリアントカーミン6B  
C.I.-15850

ビグメントスカーレット3B  
C.I.-16105

ボルドー5B  
C.I.-12170

トルイジンマルーン  
C.I.-12350

アゾ系顔料

パーマネントボルドーF2R  
C.I.-12385

ヘリオボルドーBL  
C.I.-14830

ボルドー10B  
C.I.-15880

ボンマルーンライト  
C.I.-15825

ボンマルーンメジウム  
C.I.-15880

エオシンレーキ  
C.I.-45380

ローダミンレーキB  
C.I.-45170

ローダミンレーキY  
C.I.-14160

アリザリンレーキ  
C.I.-58000

チオインジゴレッドB  
C.I.-73300

アゾ系顔料

チオインジゴマルーン  
C.I.-73385

パーマネントレッドPGR  
C.I.-12370

PVカーミンHR  
Matchung Red(Ma)、(Sr)、(Ca)、  
(Ba)、

クロモフタールレッド Type 2  
クロモフタールボルドーR

建設染料系  
モノライトファストレッドYS  
顔料 C.I.-59300

パーマネントレッドBL  
Cinqueasia Red Y  
Cinqueasia Red B } I.C.-46500  
Cinqueasia Violet R  
Permanent Pink E

建設染料系顔料 ベリレンレッド  
C.I.-71140

ローダミン6GLレーキ  
キナクリドンマゼンタ

8. 紫色顔料

無機顔料	コバルト紫 (濃口)	C.I.-77360
	コバルト紫 (淡口)	C.I.-77350
	マンガン紫	C.I.-77742
アゾ系顔料	ファストバイオレットB	
塩基性染料	メチルバイオレットレーキ	C.I.-42535
建築染料系	インダンスレンブリーリアント バイオレットRR	C.I.-60010
	ジオキサジンバイオレット	
	イソビオランスロンバイオレ ット	

9. 青色顔料

無機顔料	群青	C.I.-77007
	紺青	C.I.-77510

フタロシア ニン系顔料	ファストスカイブルー	C.I.-74180
建築染料系 顔料	インダンスレンブルーRS	C.I.-69800
	インダンスレンブルーBC	C.I.-69825
	インジゴ	C.I.-73000

10. 緑色顔料

無機顔料	クロムグリーン	C.I.-77520
		C.I.-77600
	ジシクグリーン	C.I.-77335
	酸化クロム	C.I.-77288
	ビリジアン	C.I.-77289
	エメラルドグリーン	C.I.-77410
	コバルトグリーン	

無機顔料	コバルトブルー	C.I.-77346
	セルリアンブルー	C.I.-77368
酸性染料レ ーキ型	アルカリブルーレーキ	C.I.-42750A
		C.I.-42770A
塩基性染料 レーキ型	ビーコックブルーレーキ	C.I.-42090
	ビーコックブルーレーキ (ファ イナルカラー)	C.I.-42025
無金属フタロシアニ ン系顔料	ビクトリアブルーレーキ	C.I.-44045
フタロシア ニン系顔料	無金属フタロシアニンプルー	C.I.-74100
	フタロシアニンプルー (銅フタ ロシアニン)	C.I.-74160

ニトロソ系 顔料	ピグメントグリーンB	C.I.-10006
	ナフトールグリーンB	C.I.-10020
アゾ系顔料	グリーンゴールド	C.I.-12775
酸性染料レーキ		

塩基性染料レーキ	アシッドグリーンレーキ	
	マラカイトグリーンレーキ	C.I.-42000
フタロシア ニン系	フタロシアニングリーン	C.I.-74260
	ポリクロルブROM銅フタロシア ニン	C.I.-74265

11. 黄光顔料

無機顔料	硫化亜鉛	C.I.-77975
	硫酸亜鉛	
	硫化亜鉛カドミウム	

無機顔料	硫化カルシウム
	C.I.-77245
	硫化ストロンチウム
	C.I.-77847
タングステン酸カルシウム	
	C.I.-77250
感光感光顔料	

## 12. 金属粉顔料

アルミニウム粉	
	C.I.-77000
ブロンズ粉	
銅粉	
	C.I.-77400
鉛粉	
	C.I.-77860
鉛粉	
	C.I.-77575
亜鉛末	
	C.I.-77945

## 13. その他

## 重合体結合色素

顔料の粒径は、重合性化合物中に分散後で0.01 $\mu$ ～10 $\mu$ 範囲であることが好ましく、0.

類(例、クロロスルホニルおよびクロロメチル他各芳香族化合物類、クロロスルホニルおよびクロロメチル複素環式化合物類、クロロスルホニルおよびクロロメチルベンゾフェノン類、およびフルオレノン類)、ハロアルカン類、 $\alpha$ -ハロー $\alpha$ -フェニルアセトフェノン類、光還元性染料-還元性レドックスカップル類、ハロゲン化パラフィン類(例、臭化または塩化パラフィン)、ベンゾイルアルキルエーテル類、およびロフィンダイマー-メルカプト化合物カップル、および特開昭62-143044号公報に記載された有機カチオン性化合物の有機稠環化合物アニオン塩等を挙げることができる。

好ましい光重合開始剤の具体例としては、ベンゾイルブチル、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、9,10-アントラキノン、ベンゾフェノン、ミヒラーケトン、4,4'-ジエチルアミノベンゾフェノン、キサントン、クロロキサントン、チオキサントン、クロロチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、クロ

05～1 $\mu$ 範囲であることが、更に好ましい。

顔料は、重合性化合物100重量部に対して5～120重量部の割合で用いることが好ましく、10～60重量部の割合で用いることが更に好ましい。

以下、本発明に用いられる他の素材および感光材料の構成について述べる。

本発明の感光材料には、支持体上に、光重合開始剤、顔料および重合性化合物を含むマイクロカプセルを有する第一の層様のもの、および支持体上に、ハロゲン化銀、還元剤、顔料および重合性化合物を含むマイクロカプセルを有する第二の層様のものが含まれる。

まず、第一の層様の感光材料の主な成分である、光重合開始剤、および重合性化合物について、順次説明する。

好ましい光重合開始剤の例としては、 $\alpha$ -アルコキシフェニルケトン類、多環式キノン類、ベンゾフェノン類および置換ベンゾフェノン類、キサントン類、チオキサントン類、ハロゲン化合物

ロスルホニルチオキサントン、クロロスルホニルアントラキノン、クロロメチルアントラセン、クロロメチルベンゾチアゾール、クロロスルホニルベンゾキサゾール、クロロメチルキノリン、クロロメチルベンゾフェノン、クロロスルホニルベンゾフェノン、フルオレノン、四臭化炭素、ベンゾイソブチルエーテル、ベンゾイソプロピルエーテル、2,2'-ビス(4-クロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルビイミダゾールと2-メルカプト-5-メチルチオ-1,3,4-チアジアゾールの組合せ等を挙げることができる。

光重合開始剤は、以上述べたような化合物を単独で使用してもよいし、数種を組合せて使用してもよい。

本発明の感光材料において、上記光重合開始剤は、使用する重合性化合物に対して0.5から30重量%の範囲で使用することが好ましい。より好ましい使用範囲は、2から20重量%である。

重合性化合物は、特に制限はなく公知の重合性

化合物を使用することができる。なお、感光材料の使用法として、後述する第二の態様で熱現像処理を予定する場合には、加熱時に揮発しにくい高沸点（例えば、沸点が80℃以上）の化合物を使用することが好ましい。また、重合性化合物の重合硬化により顔料の不動化を図るものであるから、重合性化合物は分子中に複数の重合性反応基を有する無機性化合物であることが好ましい。

なお、感光材料に用いることができる重合性化合物については、前述および後述する一連の感光材料に関する出願明細書中に記載がある。

感光材料に使用される重合性化合物は、一般に付加重合性または開環重合性を有する化合物である。付加重合性を有する化合物としてはエチレン性不飽和基を有する化合物、開環重合性を有する化合物としてはエポキシ基を有する化合物等があるが、エチレン性不飽和基を有する化合物が特に好ましい。

感光材料に使用することができるエチレン性不飽和基を有する化合物には、アクリル酸およびそ

の塩、アクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリル酸およびその塩、メタクリル酸エステル類、メタクリルアミド類、無水マレイン酸、マレイン酸エステル類、イタコン酸エステル類、スチレン類、ビニルエーテル類、ビニルエステル類、N-ビニル複素環類、アリルエーテル類、アリルエステル類およびそれらの誘導体等がある。

感光材料に使用することができる重合性化合物の具体例としては、アクリル酸エステル類に関し、n-ブチルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ベンジルアクリレート、フルフリルアクリレート、エトキシエトキシエチルアクリレート、トリシクロデカニルオキシアクリレート、ノニルフェニルオキシエチルアクリレート、1,3-ジオキソランアクリレート、ヘキサジオールジアクリレート、ブタンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリシクロデカンジメチロールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトール

テトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ポリオキシエチレン化ビスフェノールAのジアクリレート、2-(2-ヒドロキシ-1,1-ジメチルエチル)-5-ヒドロキシメチル-5-エチル-1,3-ジオキサンジアクリレート、2-(2-ヒドロキシ-1,1-ジメチルエチル)-5,5-ジヒドロキシメチル-1,3-ジオキサントリアクリレート、トリメチロールプロパンのプロピレンオキサイド付加物のトリアクリレート、ヒドロキシポリエーテルのポリアクリレート、ポリエステルアクリレートおよびポリウレタンアクリレート等を挙げることができる。

また他の具体例としては、メタクリル酸エステル類に関し、メチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ブタンジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトール

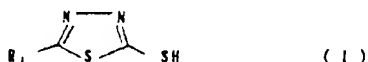
テトラメタクリレートおよびポリオキシアルキレン化ビスフェノールAのジメタクリレート等を挙げることができる。

上記重合性化合物は、単独で使用しても二種以上を併用してもよい。二種以上の重合性化合物を併用した感光材料については、特開昭62-210445号公報に記載がある。なお、後述する第二の態様の還元剤の化学構造にビニル基やビニリデン基等の重合性官能基を導入した物質も重合性化合物として使用できる。感光材料において、重合性化合物は、ハロゲン化銀1重量部に対して5乃至12万重量部の範囲で使用することが好ましい。より好ましい使用範囲は、12乃至12000重量部である。

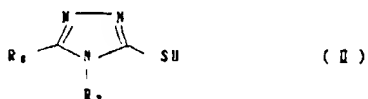
次に第一の態様の感光材料に任意に使用することができる成分である、増感剤について説明する。

好ましい増感剤は、前述した光重合開始剤または光重合開始系と併用した場合に感度上昇をもたらすものであり、その例としては、分子内に活性水素を持つ化合物が挙げられる。その具体例とし

ては、N-フェニルグリシン、トリメチルバルビツール酸、2-メルカプトベンゾオキサゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプトベンズイミダゾール、および下記一般式(Ⅰ)または(Ⅱ)で表わされる化合物を挙げることができる。



式中、 $\text{R}_1$  はアルキル基、アルキルチオ基またはメルカプト基を表わす。



式中、 $\text{R}_2$  は水素原子またはアルキル基を表わし、 $\text{R}_3$  はアルキル基またはアリール基を表わす。

本発明の画像形成方法において、上記増感剤は、使用する重合性化合物に対して0.5から100重量%の範囲で使用するが好ましい。より好

まは、ハロゲン化銀の粒径は、約0.01ミクロン以下の微粒子でも投影面積直径が約10ミクロンに至るまでの大サイズ粒子でもよく、多分散乳剤でも単分散乳剤でもよい。

米国特許第3,574,628号、同3,655,394号および英国特許第1,413,748号などに記載された単分散乳剤も好ましい。

感光材料に用いるハロゲン化銀には、ハロゲン組成、晶癖、粒子サイズ等が異なった二種以上のハロゲン化銀粒子を併用することもできる。

なお、上記ハロゲン化銀粒子としては、特開昭63-68830号公報記載の感光材料のように、比較的低カブリ値のハロゲン化銀粒子を用いることが好ましい。

本発明の感光材料に使用できるハロゲン化銀写真乳剤は、例えばリサーチ・ディスクロージャー(RD) No 17643(1978年12月)、22~23頁、"1. 乳剤製造(Emulsion preparation and types)"、および同No 18716(1979年11月)、648頁、グラフィケ

ましい範囲は2から80重量%である。

次に第二の態様の感光材料の主な成分である、ハロゲン化銀、還元剤、顔料および重合性化合物について順次説明する。

この感光材料には、ハロゲン化銀として、塩化銀、臭化銀、碘化銀あるいは塩臭化銀、塩碘化銀、臭碘化銀、塩臭碘化銀のいずれの粒子も用いることができる。

ハロゲン化銀粒子の結晶構造は一様なものでも、内部と外部とが異なるハロゲン組成からなるものでもよく、層状構造をなしていてもよい、また、エピタキシャル接合によって組成の異なるハロゲン化銀が接合されていてもよく、また例えばロダゲン銀、酸化鉛などのハロゲン化銀以外の化合物と接合されていてもよい。

ハロゲン化銀粒子の形態は、立方体、八面体、十四面体のような規則的な結晶を有するもの、球状、板状のような不規則的な結晶形を有するもの、双晶面などの結晶欠陥を有するもの、あるいはそれらの複合形でもよい。

著「写真の物理と化学」、ポールモンテル社刊(P. Glasfides, *Chemie et physique photographique*, Paul Montel, 1967)、グフィン著「写真乳剤化学」フォーカルプレス社刊(G.F. Duffin, *Photographic Emulsion Chemistry* (Focal Press, 1966))、ゼリクマンら著「写真乳剤の製造と塗布」、フォーカルプレス社刊(V.L. Zelikman et al., *Making and Coating Photographic Emulsion*, Focal Press, 1964)などに記載された方法を用いて調製することができる。

また、アスペクト比が約5以上であるような平板状粒子も本発明に使用できる。平板状粒子は、ガフト著、フォトグラフィック・サイエンス・アンド・エンジニアリング(Guttoff, *Photographic Science and Engineering*)、第14巻248~257頁(1970年)；米国特許第4,434,226号、同4,414,310号、同4,433,048号、同4,439,520号および英国特許第2,112,157号などに記載の方法により簡単に調製することができる。

ハロゲン化銀乳剤は、通常、物理熟成、化学熟成および分光増感を行ったものを使用する。このような工程で使用する感加剤はリサーチ・ディスクロージャー№17643および同№18716に記載されており、その該当箇所を後掲の表にまとめた。

本発明に使用できる公知の写真用感加剤も上記の2つのリサーチ・ディスクロージャーに記載されており、下記の表に関連する記載箇所を示した。

感加剤種類	RD17643	RD18716
1 化学増感剤	23頁	648頁右欄
2 感度上昇剤		同上
3 分光増感剤、 増色増感剤	23~24頁	648頁右欄~ 649頁右欄
4 かぶり防止剤 および安定剤	24~25頁	649頁右欄~

また、ハロゲン化銀粒子に水溶性ビニルポリマーを吸着させて用いてもよい。上記のように水溶性ビニルポリマーを用いた感光材料については特開昭63-91652号公報に記載がある。

ーピラゾロン類、5-アミノウラシル類、4, 5-ジヒドロキシ-6-アミノピリミジン類、レダクトン類、アミノレダクトン類、o-またはp-スルホンアミドフェノール類、o-またはp-スルホンアミドナフトール類、2, 4-ジスルホンアミドフェノール類、2, 4-ジスルホンアミドナフトール類、o-またはp-アシルアミノフェノール類、2-スルホンアミドインダノン類、4-スルホンアミド-5-ピラゾロン類、3-スルホンアミドインドール類、スルホンアミドピラゾロベンズイミダゾール類、スルホンアミドピラゾロトリアゾール類、α-スルホンアミドケトン類、ヒドラジン類等がある。上記還元剤の種類や量等を調整することで、ハロゲン化銀の増感が形成された部分で重合性化合物の重合を促進させたり抑制させたりすることができる。なお、ハロゲン化銀の増感が形成された部分の重合性化合物の重合を抑制あるいは禁止させる系においては、還元剤として1-フェニル-3-ピラゾリドン類、ヒドロキノン類、スルホンアミドフェノール類が特

感光層に含まれるハロゲン化銀の量は、後述する任意の成分である有機銀塩を含む銀換算で、0.1μgから10g/mlの範囲とすることが好ましい。また、ハロゲン化銀のみの銀換算では、1g/ml以下とすることが好ましく、1μgから500μg/mlの範囲とすることが特に好ましい。

ハロゲン化銀をマイクロカプセル中に均一に含ませるため、重合性化合物には、親水性のくり返し単位と疎水性のくり返し単位よりなるコポリマーを溶解させておくことが好ましい。その詳細については、特開昭62-209450号公報および特開昭63-287844号公報に記載がある。

この感光材料に使用することができる還元剤は、ハロゲン化銀を還元する機能および/または重合性化合物の重合を促進（または抑制）する機能を有する。上記機能を有する還元剤としては、様々な種類の物質がある。上記還元剤には、ヒドロキノン類、カチコール類、p-アミノフェノール類、p-フェニレンジアミン類、3-ピラゾリドン類、3-アミノピラゾール類、4-アミノ-5-

に好ましい。

なお、上記機能を有する各種還元剤については、特開昭61-183640号、同61-188535号、同61-228441号の各公報、および、特開昭62-70836号、同62-86354号、同62-86355号、同62-206540号、同62-264041号、同62-109437号、同63-254442号、特開昭63-97379号、同63-296774号、同63-296775号、特開平1-27175号、同1-54101号、(研特8073)(研特8295)等の公報及び明細書に記載(現像薬またはヒドラジン誘導体として記載のものを含む)また上記還元剤については、T. James著 "The Theory of the Photographic Process" 第4版、291~334頁(1977年)リサーチ・ディスクロージャー誌 Vol. 170, 1978年6月の第17029号(9~15頁)、および同誌 Vol. 176, 1978年12月の第17643号(22~31頁)にも記載がある。また、特開昭

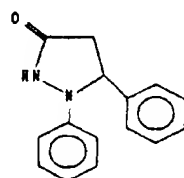
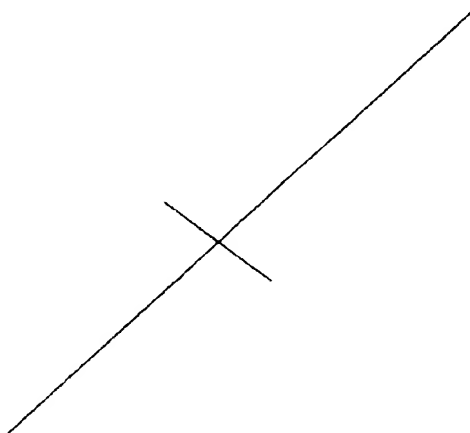
62-210446号公報記載の感光材料のように、還元剤に代えて加熱条件下あるいは塩基との接触状態等において還元剤を放出することができる還元剤前駆体を用いてもよい。本明細書における感光材料にも、上記各公報、明細書および文献記載の還元剤および還元剤前駆体が有効に使用できる。よって、本明細書における「還元剤」には、上記各公報、明細書および文献記載の還元剤および還元剤前駆体が含まれる。

又これらの還元剤のうち、酸と塩を形成する塩基性を有するものは適当な酸との塩の形で使用することもできる。

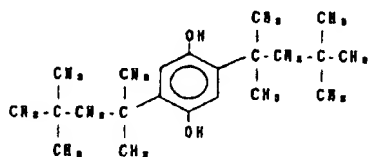
これらの還元剤は、単独で用いてもよいが、上記各明細書にも記載されているように、二種以上の還元剤を混合して使用してもよい。二種以上の還元剤を併用する場合における、還元剤の相互作用としては、第一に、いわゆる超加成性によってハロゲン化銀（および／または有機銀塩）の還元を促進すること、第二に、ハロゲン化銀（および／または有機銀塩）の還元によって生成した第一

の還元剤の酸化体が共存する他の還元剤との酸化還元反応を経由して重合性化合物の重合を引き起こすこと（または重合を抑制すること）等が考えられる。ただし、実際の使用時においては、上記のような反応は同時に起こり得るものであるため、いずれの作用であるかを特定することは困難である。

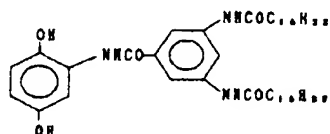
上記還元剤の具体的な例を以下に示す。



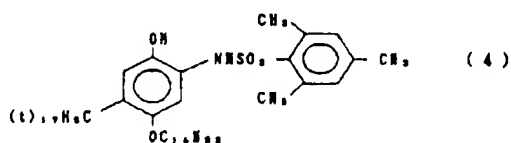
(1)



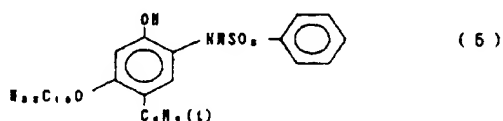
(2)



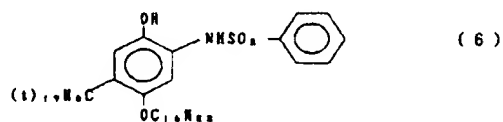
(3)



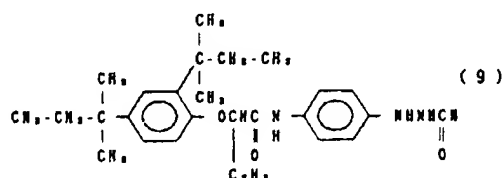
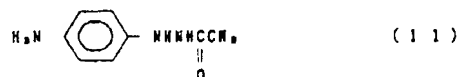
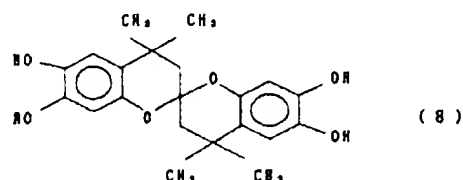
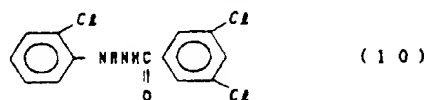
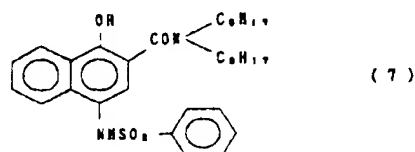
(4)



(5)



(6)



還元剤の添加量は市広く変えることができるが一般に銀塩に対して0.1～1500モル%、好ましくは10～300モル%である。

第二の感光材料に用いることができる、銀料および重合性化合物は、前述した第一の感光材料の場合と同様である。第二の感光材料において重合性化合物はハロゲン化銀1重量部に対して、5から12万重量部の範囲で使用することが好ましく、より好ましくは、12から12000重量部である。

次に、第二の感光材料に任意に使用することのできる成分である、有機銀塩、ラジカル発生剤、塩基、塩基ブレイカー、について順次説明する。

本発明においては、感光性ハロゲン化銀と共に、有機金属塩を酸化剤として併用することもできる。このような有機金属塩の中、有機銀塩は、特に好ましく用いられる。

上記の有機銀塩酸化剤を形成するのに使用し得る有機化合物としては、米国特許第4,500,

626号第52～53欄等に記載のベンゾトリアゾール類、脂肪族その他の化合物がある。また特開昭60-113235号公報記載のフェニルプロピオール酸類などのアルキニル基を有するカルボン酸の銀塩や、特開昭61-249044号、同64-57256号の各公報記載のアセチレン銀も有用である。有機銀塩は2種以上を併用してもよい。

以上の有機銀塩は、感光性ハロゲン化銀1モルあたり、0.01ないし10モル、好ましくは0.01ないし1モルを併用することができる。

第二の感光材料には、前述した還元剤の重合促進（または重合抑制）反応に関与するラジカル発生剤を添加してもよい。上記ラジカル発生剤として、トリアゼン銀を用いた感光材料については特開昭62-195639号公報に、シアゾタート銀を用いた感光材料については特開昭62-195640号公報に、アゾ化合物を用いた感光材料については特開昭62-195641号公報に、それぞれ記載がある。



本発明の第二の態様の感光材料には、更に、画像形成促進剤として塩基または塩基プレカーサーを含ませることができる。

本発明の感光材料に使用できる塩基および塩基プレカーサーとしては、無機の塩基および有機の塩基、またはそれらの塩基プレカーサー（脱炭酸型、熱分解型、反応型および錯塩形成型など）が使用できる。

好ましい塩基プレカーサーとしては、特開昭59-180549号、同59-180537号、同59-195237号、同61-32844号、同61-36743号、同61-51140号、同61-52638号、同61-52639号、同61-53631号、同61-53634号、同61-53635号、同61-53636号、同61-53637号、同61-53638号、同61-53639号、同61-53640号、同61-55644号、同61-55645号、同61-55646号、同61-84640号、同61-107240号、同61-219950

で100重量%以下で用いるのが適当であり、さらに好ましくは0.1重量%から40重量%の範囲が有用である。本発明では塩基および／または塩基プレカーサーは単独でも二種以上の混合物として用いてもよい。

感光材料に塩基または塩基プレカーサーを用いる場合、塩基または塩基プレカーサーをマイクロカプセル外に存在させても良い。

塩基または塩基プレカーサーをマイクロカプセル外に組込む方法としては、特開昭62-209521号、同62-209522号、同62-209526号、同63-65437号、同63-97943号、同62-209523号、同62-253140号、同63-32546号各公報に記載されている。

また、塩基または塩基プレカーサーを感光性マイクロカプセル中に収容させてもよい。塩基プレカーサーをカプセル内に組込む方法としては、特開昭64-32251号、特開昭63-92686号記載のように重合性化合物中に直接固相分散

号、同61-251840号、同61-252544号、同61-313431号、同63-316740号、同64-68746号および特開昭62-209138号各公報に記載されている加熱により脱炭酸する有機酸と塩基の塩、また、特開昭59-157637号、同59-166943号、同63-96159号各公報記載の熱により塩基を脱離する化合物が挙げられる。

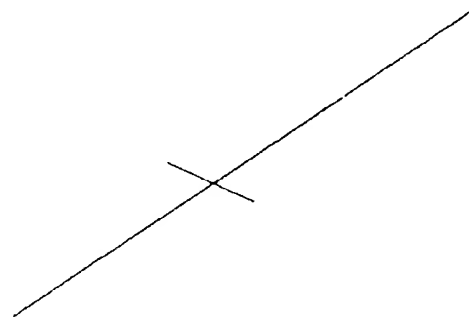
本発明の塩基プレカーサーとしては、50でないし200℃で塩基を放出する事が好ましく、80でないし180℃で放出する事がさらに好ましい。

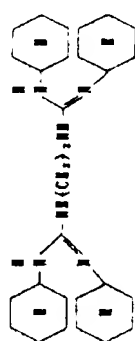
また、反応を利用して塩基を放出させる方法が、特開昭63-25208号および特開昭63-187803号各公報に記載されている。さらに、電気分解により塩基を発生させる方法が特開昭61-232451号公報に記載されている。

感光材料に、塩基または塩基プレカーサーは広い範囲の量で用いることができる。塩基または塩基プレカーサーは、感光層の塗布剤を重量換算し

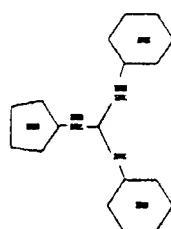
させた形で導入しても良く、特開昭63-218964号および本出願人により平成元年6月22日出願した特許出願(A)の発明の名称「感光材料」の明細書中に記載されているように、塩基プレカーサーを水中に分散させた状態で重合性化合物中に乳化する形で導入しても良い。

以下にこれらの塩基、及び塩基プレカーサーの具体例を示すが、これに限るものではない。

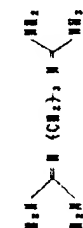




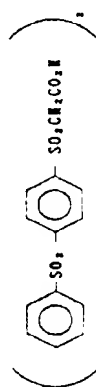
(1)



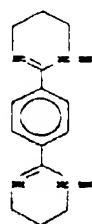
(2)



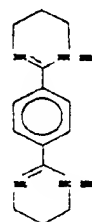
(3)



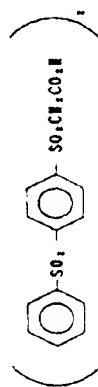
(4)



(5)



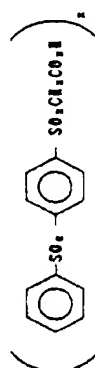
(6)



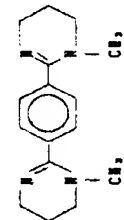
(7)



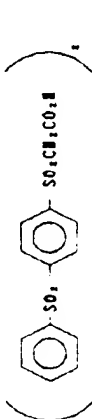
(8)



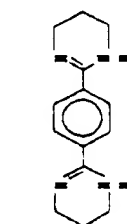
(9)



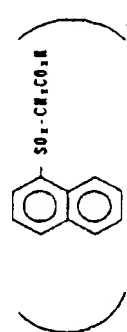
(10)



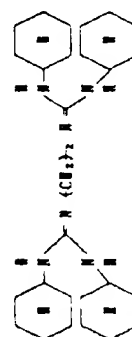
(11)



(12)



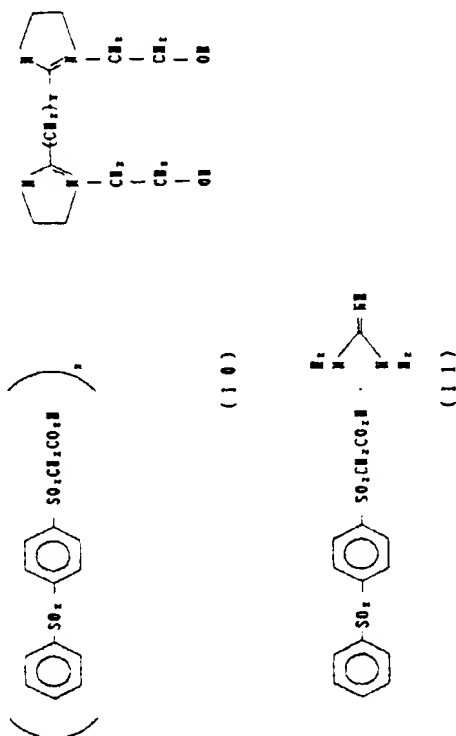
(13)



(14)



(15)



3287154号および英国特許第990443号各明細書、および特公昭38-19574号、同42-446号および同42-771号各公報記載の界面重合法；米国特許第3418250号および同第3660304号各明細書記載のポリマーの析出による方法；米国特許第3796669号明細書記載のイソシアネート-ポリオール壁材料を用いる方法；米国特許第3914511号明細書記載のイソシアネート壁材料を用いる方法；米国特許第4001140号、同第4087376号および同第4089802号各明細書記載の尿素-ホルムアルデヒド系あるいは尿素ホルムアルデヒド-レジジンオール系壁形成材料を用いる方法；米国特許第4025455号明細書記載のメラミン-ホルムアルデヒド樹脂、ヒドロキシプロピルセルロース等の壁形成材料を用いる方法；特公昭36-9168号および特開昭51-9079号各公報記載のモノマーの重合によるin situ法；英国特許第927807号および同第965074号各明細書記載の重合分散冷却法；米国特

以下、第一の態様および第二の態様の感光材料について、共通の事項を説明する。第一の態様の感光材料における主な成分である、光重合開始剤、顔料、および重合性化合物または第二の態様における主な成分であるハロゲン化銀、還元剤、顔料および重合性化合物は、マイクロカプセル化された状態で使用される。感光材料はこのマイクロカプセルを含む感光層と支持体とで構成され、前述した、あるいは後述する「任意に使用することのできる成分」は、感光層内の、マイクロカプセル内に存在しても良いし、マイクロカプセル外の感光層中に存在していても良い。

以下、マイクロカプセル、任意に使用することのできる成分、および支持体について順次説明する。

マイクロカプセルについては、特に制限なく様々な公知技術を適用することができる。例としては、米国特許第2800457号および同第2800458号各明細書記載の親水性壁形成材料のコアセルベーションを利用した方法；米国特許第

3111407号および英国特許第930422号各明細書記載のスプレードライニング法等を挙げることができる。重合性化合物の油滴をマイクロカプセル化する方法は以上に限定されるものではないが、芯物質を乳化した後、マイクロカプセル壁として高分子膜を形成する方法が特に好ましい。なお、ポリアミド樹脂および／またはポリエステル樹脂からなる外殻を有するマイクロカプセルを用いた感光材料については特開昭62-209437号公報に、ポリウレタン樹脂および／またはポリウレタン樹脂からなる外殻を有するマイクロカプセルを用いた感光材料については特開昭62-209438号公報に、アミノ-アルデヒド樹脂からなる外殻を有するマイクロカプセルを用いた感光材料については特開昭62-209439号公報に、ゼラチン製の外殻を有するマイクロカプセルを用いた感光材料については特開昭62-209440号公報に、エポキシ樹脂からなる外殻を有するマイクロカプセルを用いた感光材料については特開昭62-209441号公報に、

ポリアミド樹脂とポリウレタン樹脂を含む複合樹脂外殻を有するマイクロカプセルを用いた感光材料については特開昭62-209447号公報に、ポリウレタン樹脂とポリエステル樹脂を含む複合樹脂外殻を有するマイクロカプセルを用いた感光材料については特開昭62-209442号公報にそれぞれ記載がある。

第二の態様においてはハロゲン化銀はマイクロカプセルの外殻を構成する壁材中に存在させることが好ましい。マイクロカプセルの壁材中にハロゲン化銀を含む感光材料については特開昭62-169147号公報に記載がある。

また、特開平1-37782号公報には特に壁の緻密性に優れたカプセルを得るため、スルフィン酸基を有する水溶性ポリマーとエチレン性不飽和基を有する重合性化合物との反応生成物からなる膜の周囲に高分子化合物の重合体壁を設けたマイクロカプセルが開示されており、本発明には好ましく用いられる。

本発明の感光材料の支持体としては特に制限は

である。

次に、受像材料について説明する。なお、受像材料または受像層を用いた画像形成方法一般については、特開昭61-278849号公報に記載がある。

本発明の受像材料の支持体に用いることができる材料としては、ガラス、紙、上質紙、コート紙、キャストコート紙、バライタ紙、合成紙、金属およびその類似体、ポリエステル、アセチルセルロース、セルロースエステル、ポリビニルアセタール、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート等のフィルム、および樹脂材料やポリエチレン等のポリマーによってラミネートされた紙等を挙げることができる。

本発明に関しては、色画像形成物質が主に着色顔料であるため、受像層には、顔色剤等は、必要でなく、上記の支持体そのものを受像材料として使うこともできる。又、転写画像の濃度を上げるためや、白色度を上げるために、支持体上に受像層を設けることも可能である。

ないが、現像時の処理温度に耐えることのできる材料を用いることが好ましい。

支持体に用いることができる材料としては、ガラス、紙、上質紙、バライタ紙、コート紙、キャストコート紙、合成紙、金属およびその類似体、ポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、アセチルセルロース、セルロースエステル、ポリビニルアセタール、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリイミド等のフィルム、および樹脂材料やポリエチレン等のポリマーによってラミネートされた紙等を挙げることができる。

なお、紙等の多孔性支持体を用いる場合、特開昭62-209529号、同63-38934号、同63-81339号、同63-81340号、同63-97941号、同64-88543号、同64-88544号等の各公報に記載の支持体を用いることができる。

本発明の感光材料は、後述する使用方法に従って画像形成するが、受像材料を用いるのが一般的

受像層に添加できる任意の成分としては、バインダー、熱可塑性化合物、光又は熱重合開始剤、染料又は顔料、白色顔料、及び吸油剤等が挙げられる。これ等について説明する。

バインダーとしては、通常、水溶性のバインダーを使用する。また、特開昭62-209454号公報記載の受像材料のように、バインダーとして融点透過性の低いポリマーを用いてもよい。

受像層に熱可塑性化合物を含ませてもよい。受像層に熱可塑性化合物を含ませる場合は、受像層そのものを熱可塑性化合物微粒子の凝集体として構成することが好ましい。上記のような構成の受像層は、転写画像の形成が容易であり、かつ画像形成後、加熱することにより光沢のある画像が得られるという利点を有する。上記熱可塑性化合物については特に制限はなく、公知の可塑性樹脂（プラスチック）およびワックス等から任意に選択して用いることができる。ただし、熱可塑性樹脂のガラス転移点およびワックスの融点は、200℃以下であることが好ましい。上記のような熱

可塑性化合物微粒子を含む受像層を有する受像材料については、特開昭62-280071号、同62-280739号各公報に記載がある。

次に、圧力転写時の色画像形成物質の転写濃度を上げるために、吸油剤として、白色の顔料を受像層に使うことができる。

上記の顔料は特に制限することなく、公知の無機、あるいは有機の顔料を使用することができる。具体的には、二酸化ケイ素、酸化チタン、酸化亜鉛、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸カルシウム、および酸化ジルコニウム等の無機の顔料が好ましい。これらの顔料はかさ高くなるように表面処理や、種々の結晶系をもったものが好ましい。

顔料の粒子サイズは、0.1乃至50 $\mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましく、更に好ましくは、0.5乃至10 $\mu\text{m}$ の範囲である。

上記の顔料は、受像層に0.5乃至50 $\text{g}/\text{m}^2$ の範囲の塗布量で含まれていることが好ましい。より好ましくは1乃至20 $\text{g}/\text{m}^2$ の範囲である。

とができるが、この染料または顔料が受像層中に形成される画像を損なう恐れがある場合には、染料または顔料の染色濃度を低くする（例えば、反射濃度を1以下とする）か、あるいは、加熱または光照射により脱色する性質を有する染料または顔料を使用することが好ましい。加熱または光照射により脱色する性質を有する染料または顔料を含む受像層を有する受像材料については、特開昭62-251741号公報に記載がある。

さらに、二酸化チタン、硫酸バリウム等の白色顔料を受像層に添加する場合は、受像層を白色反射層として機能させることができる。受像層を白色反射層として機能させる場合、白色顔料は熱可塑性化合物1 $\text{g}$ 当たり、10 $\text{g}$ 乃至100 $\text{g}$ の範囲で用いることが好ましい。

以上述べたような染料または顔料を受像層に含ませておく場合は、均一に含ませても、一部に偏在させてもよい。例えば、後述する支持体を光透過性を有する材料で構成し、受像層の一部に上記白色顔料を含ませることにより、反射画像の一部

受像層には、光重合開始剤または熱重合開始剤を含ませておいてもよい。受像材料を用いる画像形成において、色画像形成物質（顔料）は、後述するように未重合の重合性化合物と共に転写される。このため、未重合の重合性化合物の硬化処理（定着処理）の円滑な進行を目的として、受像層に光重合開始剤または熱重合開始剤を添加することができる。なお、光重合開始剤を含む受像層を有する受像材料については特開昭62-161149号公報に、熱重合開始剤を含む受像層を有する受像材料については特開昭62-210444号公報にそれぞれ記載がある。

染料または顔料は、受像層に文字、記号、枠組等を記入する目的で、あるいは受像の背景を特定の色とする目的で、受像層に含ませておくことができる。また、受像材料の表裏判別を容易にすることを目的として、染料または顔料を受像層に含ませておいてもよい。上記染料または顔料としては、画像形成において使用することができる染料または顔料を含む公知の様々な物質を使用するこ

とができる。このようにすることで、投影画像においては不必要な画像情報も、白色顔料を含む受像層部分に反射画像として記入しておくことができる。

受像層は、以上述べたような機能に応じて二以上の層として構成してもよい。また、受像層の層厚は、5乃至500 $\mu\text{m}$ であることが好ましく、10乃至200 $\mu\text{m}$ であることがさらに好ましい。

なお、受像層上に、さらに保護層を設けてもよい。また、受像層上に、さらに熱可塑性化合物の微粒子の凝集体からなる層を設けてもよい。受像層上にさらに熱可塑性化合物の微粒子の凝集体からなる層を設けた受像材料については、特開昭62-210460号公報に記載がある。

なお、以上のようにして受像材料上に画像を形成後、特開昭62-210459号公報記載の画像形成方法のように、受像材料を加熱してもよい。上記方法は、受像材料上に転写された未重合の重合性化合物が重合化し、得られた画像の保存性が向上する利点もある。

以下感光材料の使用方法について述べる。

まず第一の態様の感光材料の使用方法から述べる。

本発明の画像記録方法においては、像形成された感光材料と、受像材料を、 $500\text{ kg/cm}^2$ を超える圧力で加圧することにより、芯物質は受像材料上に転写される。

本発明の露光方法としては種々の手段を用いることができる。一般には、通常使われる光源例えば太陽光、ストロボ、フラッシュ、タングステンランプ、水銀灯、ロードランプなどのハロゲンランプ、キセノンランプ、レーザー光源、およびCRT光源、プラズマ光源、蛍光管、発光ダイオードなどを光源として使うことができる。また、LCD（液晶）やPLZT（ランタンをドーパしたチタンジルコニウム酸鉛）などを利用したマイクロシャッターアレイと線状光源もしくは平面状光源を組合せた露光手段を用いることもできる。

本発明の画像形成方法における加圧方法としては、従来公知の方法を用いることができる。

は、白黒画像でもカラー画像でもよい。

感光材料は、上記像露光と同時に、または像露光後に、現像処理を行う。

本発明の画像形成方法においては、熱現像処理を行う。この熱現像処理については、特開昭61-69062号公報に記載がある。

上記熱現像処理における加熱方法としては、従来公知の種々の方法を用いることができる。また、例えば、ホットプレートなどの熱板あるいはドラムに受像材料または感光材料を直接触れさせたり、ヒートローラーを用いて搬送しながら加熱してもよい。

また高温に加熱した空気を用いたり、高周波加熱やレーザービームにより加熱することもできる。画像が形成された材料の性質によっては、赤外線ヒーターを用いて加熱することもできる。更に電磁誘導により発生する過電流を利用して加熱する方法を応用することもできる。

また、不活性の液体、たとえばフッ素系の液体を加熱したバス中で画像が形成された材料を加熱

例えば、プレスサーなどのプレス板の間に感光材料と受像材料を挟んだり、ニップロールなどの圧力ローラーを用いて搬送しながら加圧してもよい。ドットインパクト装置などにより断続的に加圧してもよい。

また、高温に加圧した空気をエアガン等によりふきつけたり、超音波発生装置、圧電素子などにより加圧することもできる。

加圧圧力は、 $500\text{ kg/cm}^2$ を超えることが好ましく、 $700\text{ kg/cm}^2$ 以上であればさらに好ましい。

次に、第二の態様の感光材料の使用方法について述べる。

感光材料は、像露光と同時に、または像露光後に、現像処理を行なって使用する。

上記露光方法としては、種々の露光手段を用いることができるが、一般に可視光を含む輻射線の画像露光によりハロゲン化銀の潜像を得る。光源の種類や露光量は、ハロゲン化銀の感光波長（色素増感を実施した場合は、増感した波長）や、感度に応じて選択することができる。また、原画

しても良い。また、前述した特開昭61-294434号公報記載の感光材料のように、感光材料に発熱体層を設けて加熱手段として使用してもよい。また、特開昭62-210461号公報記載の画像形成方法のように、感光層中に存在する酸素の量を制限しながら熱現像処理を実施してもよい。加熱温度は一般に50℃から200℃まで、好ましくは60℃から150℃までの範囲である。また加熱時間は、一般に1秒以上、好ましくは、1秒から5分まで、更に、好ましくは1秒から1分までの範囲である。

さらに、特開平1-3282号明細書に記載の画像形成方法のように、上記現像を、感光層中に液体を重合性化合物の10乃至400重量%の範囲で含ませた状態で、かつ50℃以上の温度で加熱処理を行ってもよい。

なお、前述した塩基または塩基プレカーサーを感光材料に含ませる代りに、塩基または塩基プレカーサーを感光層に添加しながら、または添加後に現像処理を実施してもよい。塩基または塩

塩ブレカーサーを添加する方法としては、塩基または塩基ブレカーサーを含むシート（塩基シート）を用いる方法が最も容易であり好ましい。上記塩基シートを用いる画像形成方法については特開昭63-32546号公報に記載がある。

感光材料は、上記のようにして熱現像処理を行い、ハロゲン化銀の潜像が形成された部分またはハロゲン化銀の潜像が形成されない部分の重合性化合物を重合化させることができる。なお、感光材料においては一般に上記熱現像処理において、ハロゲン化銀の潜像が形成された部分の重合性化合物が重合するが、前述した特開昭62-70835号公報記載の感光材料のように、還元剤の種類や量を調整することで、ハロゲン化銀の潜像が形成されない部分の重合性化合物を重合させることも可能である。

このようにして得られた画像は、感光材料と受像材料を重ね合わせた状態で加圧し、受像材料上に転写される。この加圧方法については、前述した第一の態様のものと同様の方法が用いられる。

酸でpH3.5に調整し、45℃に保通したもの)に、臭化カリウム71gを含有する水溶液200mlと硝酸銀水溶液(水200mlに硝酸銀0.59モルを溶解させたもの)を同時に30分間にわたって等流量で添加した。この添加が終了して1分後から、下記の増感色素(1)の0.5%メタノール溶液48mlを加え、更に増感色素添加後15分から活性化カリウム3.65gを含有する水溶液100mlと硝酸銀水溶液(水100mlに硝酸銀0.022gを溶解させたもの)を5分間にわたって等流量で添加した。この乳剤に、ポリ(イソブチレン-コ-マレイン酸モノナトリウム)を1.2g加えて、沈降させ、水洗して、脱塩した後、ゼラチン10gを加えて溶解し、さらにチオ硫酸ナトリウム0.45ml加えて55℃で20分間化学増感を行ない、平均粒子サイズ0.13μmの単分散14面体臭化銀乳剤(A)1000gを調製した。

なお、以上のようにして受像材料上に画像を形成後、特開昭62-210459号公報記載の画像形成方法のように、受像材料を加熱してもよい。上記方法は、受像材料上に転写された未重合の重合性化合物が重合化し、得られた画像の保存性が向上する利点もある。

感光材料は、白黒あるいはカラーの撮影およびプリント用感材、印刷感材、印版、X線感材、医療用感材(例えば超音波診断用CRT撮影感材)、コンピューターグラフィックハードコピー感材、複写用感材等の数多くの用途がある。

#### 「実施例」

以下の実施例により、本発明をさらに具体的に説明する。ただし、本発明はこれらに限定されるものではない。

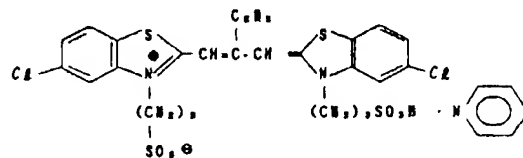
#### 実施例-1

##### 〔感光材料の作製〕

##### ハロゲン化銀乳剤(A)の調製

ゼラチン水溶液(水1600ml中にゼラチン20gと塩化ナトリウム0.5gを加え、1Nの硝

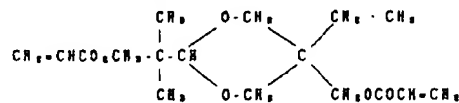
##### 増感色素(1)



##### インク組成物(A)の調製

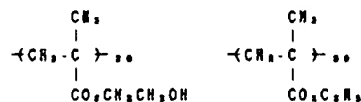
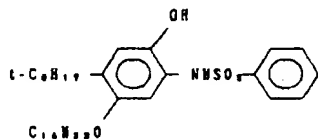
下記の重合性化合物-1(商品名:カヤラッドR-604、日本化薬(株)製)270gに、エチルセルロース(商品名:エチルセルロースN-14、ハーキュレス社製)を表面コートした銅フタロシアニン顔料30gを混ぜ、アイガー・モーターミル(アイガー・エンジニアリング社製)を使って、毎分6000回転で1時間粉砕し、インク組成物(A)を作製した。

##### (重合性化合物)-1



感光性組成物(A)の調製

上記で得たインク組成物(A)の54gに下記のコポリマーの25%溶液(酢酸エチル/イソプロパノール=1/1混合溶液に溶解したもの)4.8g、下記の還元剤(I)3.5g、下記の還元剤(II)3.0g、下記のメルカプト化合物0.01g、下記のメルカプト化合物誘導体0.05g、界面活性剤(商品名:エマレックスNP-8、日本エマルジョン製)1.2g、および塩化メチレン20gを加え、均一な油性液体を調製した。(コポリマー)

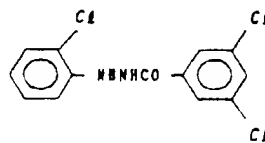
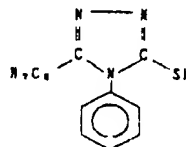
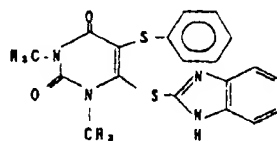
(還元剤(I))

前記のハロゲン化銀乳剤(A)3gに臭化カリウムの10%水溶液0.9gおよびポリビニルピロリドンの1%水溶液0.6gを加えて水性液体を得た。次いで、上記の油性液体に水性液体を加えてホモジナイザーを用いて毎分15000回転で5分間攪拌して、W/O/Wエマルジョンの状態の感光性組成物(A)を得た。

感光性マイクロカプセル分散液(A)の調製

上記の感光性組成物(A)に、多価イソシアナート化合物(商品名:タケネートD-110N、武田薬品工業製)2.7gを加え、よく混合した。この混合液を、ポリビニルベンゼンスルホン酸の一部ナトリウム塩(商品名:パーサTL502、ナショナルスター社製)の10%水溶液を水酸化ナトリウム10%水溶液を用いてpH6.0に調整した液126gに加え、40℃の条件下でホモジナイザーを用いて毎分9000回転で30分間攪拌し、W/O/Wエマルジョンを得た。

別に、メラミン13.2gに、ホルムアルデヒド37%水溶液21.6gおよび蒸留水70gを

(還元剤(II))(メルカプト化合物)(メルカプト化合物誘導体)

加え、60℃に加熱攪拌して30分後に透明なメラミン・ホルムアルデヒド初期縮合物を得た。

上記初期縮合物40gを上記W/O/Wエマルジョンに添加混合し、攪拌しながら濃酸20%水溶液を用いてpH6.0に調整した。次いで、液温を60℃に上げ、120分間攪拌を続け、さらにカプセル分散液中に残存しているホルムアルデヒドを除去するため、尿素40%水溶液16gを加え、リン酸20%水溶液を用いてpH3.5に調整し、40分間攪拌を続けた。反応終了後、水酸化ナトリウム10%水溶液を用いてカプセル液をpH6.5に調整し、冷却して、ポリウレア樹脂-メラミン・ホルムアルデヒド樹脂壁からなる外殻を有する感光性マイクロカプセル分散液(A)を調製した。

感光材料(A)の作成

前記の感光性マイクロカプセル分散液(A)を30g、界面活性剤(商品名:エマレックスNP-B、日本エマルジョン製)0.2g、グアニジンのトリクロル酢酸塩の10%溶液(水/エタ



ノール=1:1) 15gおよび水を加えて全量を74gとした感光層形成用塗布液を調製した。

この塗布液を厚さ100μmのポリエチレンテレフタレートフィルム上に57g/m<sup>2</sup>の塗布量で塗布し、約50℃で1時間乾燥して感光材料(A)を作成した。

#### 〔受像材料の作成〕

150gの水に40%ヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液11gを加え、55%炭酸カルシウムスラリー82gとを混合して、ミキサーで粗分散した。その液をダイノミル分散機で分散し、得られた液の200gに対し、50%SBRラテックス5gおよび8%ポリビニルアルコール水溶液5gを加え均一に混合した。

この混合液を質量43g/m<sup>2</sup>のフート紙上に30μmのウェット膜厚となるように均一に塗布した後、乾燥させて、受像材料を得た。

#### 〔画像形成およびその評価〕

上記の受像材料と前記で得た感光材料(A)を用い、以下のような画像形成方法を実施し、評価

した。

以下、実施例-1で、インク組成物(A)の代わりに、上記で得たインク組成物(B)を用いた以外は全く同様にして、感光性マイクロカプセルを作り、感光材料(B)を作製した。さらに同条件下で現像、加圧転写を行なったところ、最大濃度1.24の鮮明な画像を得た。又、カプセル中の顔料の観察もみられなかった。

#### 実施例-3

下記の重合性化合物-2の270gに、ビニル系共重合体を表面コートした赤色顔料(Pigment Red 144)30gを混ぜ、インク組成物(A)と同条件下で、分散を行ないインク組成物(C)を作製した。

以下、実施例-1で、インク組成物(A)の代わりに、上記で得たインク組成物(C)を用いた以外は、全く同様にして感光性マイクロカプセルを作り、感光材料(C)を作製した。さらに同条件下で、現像・転写を行なったところ、最大濃度1.0の鮮明な画像を得た。カプセル中の顔料の

した。

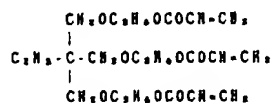
感光材料(A)をタングステン電球を用い、0から4.0の透過濃度を有する連続フィルターを通し、5000ルクスで1秒間露光したのち、該感光材料(A)を130℃に加熱したホットプレ上に置き、10秒間加熱した。次いで、該感光材料(A)と受像材料とをそれぞれの膜面同士を重ねあわせ、この状態で500kg/cm<sup>2</sup>の加圧ローラに通したのち、該感光材料(A)を受像材料から剥離した。この時、受像材料上に、未露光部の最大濃度が1.27の鮮明な転写像を得た。又、得られたカプセル中の顔料の観察は、顕微鏡で観察されなかった。

#### 実施例-2

実施例-1で用いたエチルセルロース(商品名:エチルセルロース N-14、ハーキュレス社製)の代わりにエチルセルロース(商品名:エチルセルロース N-50、ハーキュレス社製)を表面コートした銅フタロシアニン顔料を用いること以外は全く同様にして、インク組成物(B)を作製

観察もみられなかった。

#### (重合性化合物)-2



#### 実施例-4

##### 感光性組成物(X)の調製

実施例-3で作製したインク組成物(C)の54gに光重合開始剤(商品名:イルガキュア-651、チバガイギー社製)3.8gを混合し、感光性組成物(X)を得た。

##### 感光性マイクロカプセル分散液(X)の調製

実施例1の感光性マイクロカプセル分散液(A)の作成において使用した感光性組成物(A)の代わりに、上記で得た感光性組成物(X)を用いた以外は、同様にして感光性マイクロカプセル分散液(X)を調製した。

##### 感光材料(X)の作成

実施例1の感光材料(A)の作成において使用した感光性マイクロカプセル分散液(A)の代り

に、上記で得たマイクロカプセル分散液(X)を使用し、かつグアニジンのトリクロル酢酸塩溶液を使用しなかった以外は、全く同様にして感光材料(X)を作成した。

#### [画像形成およびその評価]

上記で得た感光材料(X)の感光層に濃度D、15の階段ウエッチを密着させ、1kwの水銀灯を用いて、50cmの距離から40秒間露光した。この感光材料(X)を前記受像材料と各々顕微鏡を置ねあわせ、この状態で500kg/cm<sup>2</sup>の加圧ローラーに通したのち、感光材料(X)を受像材料から剥離した。そして、受像材料上に得られた画像濃度(最高濃度)をマクベス反射濃度計を用いて測定した。その結果、最大濃度が1.08の鮮明な転写像を得た。又、得られたカプセル中の顔料の濃度は、顕微鏡で観察されなかった。

#### 比較例-1

重合性化合物-1の270gに、未処理の銅フタロシアニン顔料30gをそのまま混合し、アイガー・モーターミルを使って、インク組成物(A)

と同様の条件で分散し、インク組成物(D)を作製した。

以下、実施例-1で、インク組成物(A)の代わりに、上記で得たインク組成物(D)を用いた以外は全く同様にして、感光性マイクロカプセルを作り、感光材料(D)を作製した。

この場合、インク組成物の安定性が悪く、経時で、凝集した。又、作製したカプセルを観察したところ、形が不規則で、塗布面状も悪く、壁の形成が不充分なため、膜面がベトベトした。又、実施例1と同様に評価したが鮮明な転写像が得られなかった。

#### 比較例-2

重合性化合物-2の270gに、未処理の赤色顔料(Pigment Red 144)30gをそのまま混合し、実施例-1と同じ条件で、分散し、インク組成物(E)を作製した。

以下、実施例-1で、インク組成物(A)の代わりに、上記で得たインク組成物(E)を用いた以外は、全く同様にして、感光性マイクロカプセル

ルを作り、感光材料(E)を作製した。

この場合、インク組成物中の顔料粒子が大きく、経時で凝集するのがみられた。又、作製したカプセル液を観察したところ、カプセル間の凝集が目立ち、塗布面状も悪く、又転写濃度も0.8以下であった。壁の形成が阻害されていると思われる。

以上、実施例と比較例から明らかなように、色画像形成物質としての顔料を、ポリマーで表面親油化処理すると、重合性化合物中への分散安定性が、改良され、壁の緻密性が高くかつ凝集のない感光性マイクロカプセルが得られることが判明した。

特許出願人 富士写真フイルム株式会社

## 手続補正書

平成1年10月24日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示 平成1年特願第205879号
2. 発明の名称 感光性マイクロカプセル及び感光材料
3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地  
名 称(520)富士写真フイルム株式会社  
代表者 大 西 寛



方式 関  
審 査

通達先 平108 東京都港区西麻布2丁目25番30号

富士写真フイルム株式会社 東京本社  
電話(405) 1537



4. 補正の対象 明細書の「発明の詳細な説明」の欄

5. 補正の内容

明細書の「発明の詳細な説明」の項の記載を下記の通り補正する。

1) 第6頁18行目の

「製造中に水相へ、インクを」を

「製造中に、水相へインクを」

と補正する。

2) 第10頁20行目の

「オクタデシル・アミン酢酸塩」を

「オクタデシルアミン酢酸塩」

と補正する。

3) 第11頁を別紙-1の通り補正する。

4) 第12頁8行目の

「フェノール・エー」を

「フェノールエー」

と補正する。

5) 第13頁を別紙-2の通り補正する。

6) 第15頁3行目の

「されている。」

を挿入する。

12) 第79頁を別紙-3の通り補正する。

13) 第89頁9行目の

「多価イソシアナ」を

「多価イソシアネ」

と補正する。

14) 第96頁15行目の

「(Pigmento Red 144)」を

「(Pigment Red 144)」

と補正する。

「メラニン、」

を削除する。

7) 第15頁5行目の

「ベタオキシ」を

「ベータオキシ」

と補正する。

8) 第37頁1行目の

「クロロメチル塩」を

「クロロメチル化」

と補正する。

9) 第37頁2行目の

「各芳香族化合物類」を

「芳香族化合物類」

と補正する。

10) 第37頁4行目の

「フル」の前に

「、クロロスルホンルおよびクロロメチル」

を挿入する。

11) 第50頁12行目の

「明細書に記載」の後に

別紙-1

リメチルアンモニウムクロライド、ポリオキシエチレンオクタデシルアミン、ポリオキシエチレンアルキル(牛脂)アミン、高分子アミン

(B) 陰イオン界面活性剤

脂肪酸ソーダ石ケン、脂肪酸カリ石ケン、ステアリン酸石ケン、脂肪酸ソーダ石ケン、脂肪酸カリ石ケン、アルキルエーテルサルフェート(Na塩)、マッコウアルコール硫酸エステル(Na塩)、ラウリルアルコール硫酸エステル(Na塩)、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ロードデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキル(牛脂)メチルタウリン酸ナトリウム、オレイルメチルタウリン酸ナトリウム、ジオクチルスルホ・コハク酸ナトリウム、ジエチルヘキシルスルホコハク酸ナトリウム、高分子型陰イオン(ポリカルボン酸型)、モノグリセリルラウリル硫酸エステ

ル(Na塩)、ジラウリルリン酸エステル

別紙-2

エチレンソルビタンモノオレエート、オキシエチレンオキシプロピレンブロックポリマー、グリセロールモノステアレート、ポリオキシエチレンジステアレート

(D) 両性界面活性剤

ジメチルアルキル(ヤシ)ベタイン、レシチン

(E) 金属セッケン類

ステアリン酸Ca(Mg, Na)、オレイン酸Ca(Mg, Na)等

以上挙げた表面処理剤の他に、次の公報記載のものも、本発明に使用できる。

トリレンジイソシアネートとアルコール類

(特公昭58-24463)

$R-O(CH_2CH_2O)_nSO_3NN(C_8H_{17})_2$

(特公昭58-4067)

ノニオン表面活性剤と高分子カルボン酸

(特公昭59-1312)

パラターシャリブチル安息香酸

別紙-3

以下感光材料の使用方法について述べる。

まず第一の態様の感光材料の使用方法から述べる。

本発明の露光方法としては種々の手段を用いることができる。一般には、通常使われる光源例えば太陽光、ストロボ、フラッシュ、タングステンランプ、水銀灯、ロードランプなどのハロゲンランプ、キセノンランプ、レーザー光源、およびCRT光源、プラズマ光源、蛍光管、発光ダイオードなどを光源として使うことができる。また、LCD(液晶)やPILT(ランタンをドープしたチタンジルコニウム酸鉛)などを利用したマイクロシャッターアレイと線状光源もしくは平面状光源を組合せた露光手段を用いることもできる。

本発明の画像記録方法においては、像形成された感光材料と、受像材料を、500kg/cm<sup>2</sup>を超える圧力で加圧することにより、芯物質は受像材料上に転写される。

本発明の画像形成方法における加圧方法として

は、従来公知の方法を用いることができる。